

⑫ 公開特許公報(A)

平1-139696

⑤ Int. Cl.⁴C 10 M 115/08
169/02

識別記号

庁内整理番号

8217-4H
6926-4H※

④ 公開 平成1年(1989)6月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 ウレアグリースの組成物

⑰ 特 願 昭62-296141

⑱ 出 願 昭62(1987)11月26日

⑲ 発 明 者 尾 崎 幸 洋 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 昭和シェル石油株式会社内

⑲ 発 明 者 島 川 安 男 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 昭和シェル石油株式会社内

⑲ 発 明 者 田 中 啓 司 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 昭和シェル石油株式会社内

⑳ 出 願 人 昭和シェル石油株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 三宅 正夫 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 ウレアグリースの組成物

2. 特許請求の範囲

一般式

(a) $R_1NHCONHR_2NHCONHR_3$ (b) $R_4NHCONHR_5NHCONHR_6$

(式中、 R_1 はジフェニルメタン基、 R_2 および R_3 はそれぞれ炭素数8の直鎖状または分枝状の飽和アルキル基、 R_4 はトリレン基またはビトリレン基、 R_5 および R_6 はそれぞれアルキル置換芳香族基またはハロゲン置換芳香族基を示す。)

で表わされるジウレア化合物の混合物であって、成分(a)の配合割合は5ないし90モル%、成分(b)の配合割合は95ないし100モル%である増ちょう剤を鉱油または合成油に対して2~30重量%含有することを特徴とするウレアグリースの組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はジウレアグリース組成物に関するもの

である。

特に、本発明は高滴点を有し、高温において機械的安定性にすぐれ、熱硬化性が非常に少なく、音響特性がきわめて良好な高品質のジウレアグリース組成物に関するものである。

従来技術

従来ジウレアグリースに関する文献としては例えば特公昭46-4489号に記載されているものがあり、一般式 $RNHCONHR'NHCONHR$ (式中 R' は2価の芳香族炭化水素基、 R はシクロアルキル基を示す。)で表わされる。特公昭55-11156号には一般式 $R_2NHCONHR_1NHCONHR_3$ において R_1 に2価の芳香族炭化水素基、 R_2 、 R_3 はシクロヘキシル基または $C_7 \sim C_{12}$ シクロヘキシル誘導体基、あるいは $C_8 \sim C_{12}$ のアルキル基を有するジウレア系グリースでシクロヘキシル基またはその誘導体とアルキル基とがジウレアの末端のいずれかに存在しているものも開示されている。また、米国特許第3,563,894号にはビトリレンジイソシアネートとパラトルイジン、パラクロロアニリン

からなるジウレア化合物、第3,374,170号にはトリレンジイソシアネートとパラトルイジン、さらに第3,082,170号にはトリレンジイソシアネートとパラトルイジン、パラクロロアニリンを成分とするジウレア化合物が開示されている。低騒音ウレアグリースに関しては、特開昭58-185693号にアルケニルこはく酸イミド、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩および石油スルホン酸金属塩の1種または2種以上を含有せしめてなる騒音を改良したジウレア系グリースがある。

発明の解決しようとする問題点

ウレア化合物で増ちょうした潤滑グリースの特徴として耐熱性、耐酸化安定性等があげられ、高温長寿命用グリースとして期待されている。しかし、市販されているウレアグリースは高温下における硬化現象や機械的安定性に問題があり、改良すべき点が認められている。またウレアグリースはリチウム系グリースと比較すると、高温で長時間使用できるが、音響特性が悪く、低騒音性が要求される箇所には殆んど使用できない。

成分(b)の配合割合は5ないし90モル%、成分(a)の配合割合は95ないし100モル%である増ちょう剤を鉱油または合成油に対して2~30重量%含有することを特徴とするウレアグリース組成物に関するものである。

多くのジウレアグリースは通常潤滑油中でジイソシアネートと第1級アミンとの反応からなる化合物であるが、イソシアネートおよびアミンの種類を選定することにより数多くのグリースが作れ、また種々の特性も大きく異なる。

例えば、ジイソシアネート1molに対してアルキルモノアミン2molを用いれば両末端基はアルキル基となり、ジイソシアネート1molに対しアリルモノアミン2molを用いれば両末端基はアリル基となる。またジイソシアネート1molに対してアルキルモノアミン1molとアリルモノアミン1molとを用いれば両末端はそれぞれアルキル基とアリル基とが導入されたグリースが作れる。このようにジウレアグリースは大きくわけて構造上3種類の形があげられる。一般にアルキル基を末

一方、グリースの使用環境は機械装置の小型化や高速化に伴ない非常に過酷となり、高温で長時間使用でき、かつ低騒音性に優れたものが望まれている。

本発明は、このウレアグリースにつき、従来欠点とされてきた高温下での熱硬化性や機械的安定性、さらに音響特性等の改良研究を行った結果、極めて良好な諸性能を有するウレアグリースを開発することができた。

問題点を解決するための手段

本発明は、

一般式



(式中R₂はジフェニルメタン基、R₁およびR₃はそれぞれ炭素数8の直鎖状または分枝状の飽和アルキル基、R₄はトリレン基またはビトリレン基、R₅およびR₆はそれぞれアルキル置換芳香族基またはハロゲン置換芳香族基を示す)

で表わされるジウレア化合物の混合物であって、

端基とするジウレアグリースはアリル基を末端基とするジウレアグリースに比べて耐酸化安定性や耐熱性は劣るが、稠度収率や機械的安定性に優れる傾向にある。

しかし、これはあくまでも一般的な傾向であり、アルキル基を末端基とするすべてのジウレアグリースが稠度、収率や機械的安定性に優れているわけでもなく、アルキル基を末端基とするジウレアグリースのすべてが耐熱性に優れているわけではない。中には流動状態を示すものや著しい熱硬化現象を示すものも数多い。このようにジイソシアネートを1種類に限った場合においてもアミンの種類によりグリースの性能が大きく変わり、またイソシアネートの種類を変えることによっても当然諸性能は変化する。

本研究者らは数多くのジウレアグリースを試作し、試験検討を行った結果、高滴点であり、高温での熱硬化が少なく耐熱性や機械的安定性に優れ、さらに音響特性に優れたジウレアグリースを見出した。

すなわち式



で表わされるジウレア化合物において成分(a)の R_1 および R_2 は直鎖状または分枝状の飽和アルキル基で、 R_3 はジフェニルメタン基であり、成分(b)の R_4 および R_5 はアルキル置換芳香族基またはハロゲン置換芳香族基で R_6 はトリレン基またはビトリレン基である。

本発明のウレアグリース組成物は、成分(a)と成分(b)との混合物であって、成分(a)を5ないし90モル%、成分(b)を95ないし10モル%含むジウレア化合物を増ちょう剤として鉱油また合成油である基油に対して2ないし30重量%、好ましくは5ないし20重量%含有させたものであって、きわめて優れた性能のグリースである。

また、成分(a)の割合が5モル%より少ない場合には、成分(a)と成分(b)との混合使用の効果が少なく、一方成分(b)の割合が90モル%を超える場合にはちょう度、収率の点などから好ましくない。

がジフェニルメタン基で表わされるジウレアグリースは音響特性が非常に悪い。

本発明のグリースは成分(a)および成分(b)を組合せることにより成分(a)単独の欠点と成分(b)単独の欠点が完全に取り除かれている。

例えば、 R_1 および R_2 のオクチル基と R_3 のジフェニルメタン基で表わされる成分(a)を含むジウレアグリースは単独で増ちょう効果や機械的安定性さらに音響特性が優れているが、増ちょう剤量が減ずると滴点の降下が認められる。一方、 R_4 および R_5 がアルキル置換芳香族基またはハロゲン置換芳香族基で R_6 がトリレン基またはビトリレン基で表わされる成分(b)を含むジウレアグリースは単独で高滴点であり、然に対して非常に安定しており、比較的音響特性も良い。しかし、稠度、収率や機械的安定性に劣る欠点がある。これら両グリースの増ちょう剤の成分である成分(a)および成分(b)を組合せ同一増ちょう剤中に共存させることにより両者の優れた性能を最大に引き出した極めて優れた性能のジウレアグリースが得られる。

本発明のグリースは R_3 がジフェニルメタン基で R_1 および R_2 がオクチル基を末端基とするジウレア化合物と R_4 がトリレン基またはビトリレン基で R_5 および R_6 がアルキル置換芳香族基またはハロゲン置換芳香族基を末端基とするジウレア化合物とが同一増ちょう剤中に共存することに限定されたジウレアグリースであるが、 R_1 および R_2 または R_3 並びに R_4 および R_5 または R_6 を上記以外の化合物に変換してジウレアグリースを作っても性能上まったく効果がない。

例えば、 R_1 および R_2 がオクチル基で R_3 がトリレン基またはビトリレン基で表わされるジウレアグリースは稠度、収率に劣り、機械的安定性が悪い。

また R_1 および R_2 が炭素数10ないし18のアルキル基で、 R_3 がトリレン基またはビトリレン基ないしはジフェニルメタン基で表わされるジウレアグリースのほとんどは高温での機械的安定性が悪い。さらに、 R_4 および R_5 がアルキル置換芳香族基またはハロゲン置換芳香族基で、 R_6

またこの潤滑グリースの性能をさらに向上させるために酸化防止剤、防錆剤、極圧剤および耐摩耗剤等の各種の添加剤を加えても良い。

本発明のジウレアグリースは高い滴点を有し、現在市販されているウレアグリースに比較して高温下で硬化する傾向が少なく、また機械的安定性や音響特性に優れている。

以下、実施例を掲げて本発明を説明する。また比較例を併記し、本発明のウレアグリースの特性を明らかにした。

実施例

第1表に示す配合割合にて成分(a)のジイソシアネートと60重量部の基油とをグリース釜に入れ、約80℃に加熱し、ジイソシアネートを溶解した後、これに20重量部の基油に溶解させた成分(b)の芳香族アミンを徐々に加えて激しく攪拌する。約10分後、成分(a)のジフェニルメタン4、4'-ジイソシアネートを加えたのちに20重量部の基油に溶解させたオクチルアミンを加え攪拌を続ける。

ジイソシアネートとアミンとの反応により温度は上昇するが約30分間この状態で攪拌後、170℃まで加熱して反応を完結させる。その後、室温まで放冷し、混練してグリースを作った。実施例に示す鉱油の粘度は11cst (100℃)であり、ポリ α -オレフィン油は12cst (100℃)である。各実施例のグリースのちょう度、滴点、シェルロール(150℃、24h)および180℃における加熱後ちょう度(25℃、不混和)並びに音響試験の結果を第1表に示した。

また、実施例1のグリースに酸化防止剤、防錆剤などの添加剤を加えてグリースを作り(実施例10)、市販のウレアグリースと比較して試験を行った結果を第2表に示した。

比較例

第3表及び第4表に示す配合割合にてジイソシアネートと鉱油の80重量部とをグリース釜に入れ、約80℃に加熱し、ジイソシアネートを溶解した後、20重量部の鉱油に溶解させたアミンを加え攪拌した。約30分間この状態で攪拌を続け

た後、約170℃まで加熱し反応を完結させ、室温に放冷後、混練してグリースを作った。各比較例の性状を第3表および第4表に示した。

(以下余白)

第 1 表

実 施 例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
成分	ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート g	8.98	6.08	3.09	6.69	5.84	6.40	5.92	6.49	8.98
	(a) オクチルアミンC8 g	9.29	6.29	3.19	6.92	6.04	6.62	6.11	6.71	9.29
成分	3,3'-ビス(トリレンジイソシアネート) g	3.16	6.42	9.79		6.17		6.25		3.16
	2.4/2.6(65%/65%) - トリレンジイソシアネート g				4.66		4.45		4.52	
	バラトルイジン g	2.57	5.21	7.93	5.73					2.57
	(b) バラクロロアニリン g					5.95	6.53			
	メタキシリジン g							5.72	6.28	
鉱 油 g		176	176	176	176	176	176	176	176	
ポリ α -オレフィン g										176
増ちょう剤含有量 %		12	12	12	12	12	12	12	12	12
(a)/(b) モル%/モル%		75/25	50/50	25/75	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
(性 状)										
ちょう度 (25℃、混和)		270	285	295	290	292	298	278	290	283
滴 点 ℃		>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260
シェルロール(150℃、24h)		283	296	325	341	359	361	355	357	291
150℃加熱後ちょう度 (25℃、不混和)		178	175	174	177	148	193	117	181	179
音響試験 (120秒後)		52	59	67	48	38	50	41	40	49

第 2 表

項 目 \ グリース	実施例 10	市販品 A	市販品 B	市販品 C
ち ょ う 度 (25℃、混和)	275	287	270	295
滴 (℃) 点	>260	233	>260	>260
シ ョ ー ル ロ ー ル (150℃、24h)	291	>440	233	335
150℃加熱後ちょう度 (25℃、不混和)	189	102	92	129
音 響 試 験 (120秒後)	61	>10,000	>10,000	2,135

第 3 表

項 目 \ 比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ア ミ ン の 種 類	カプリルアミン (C ₈)	ラウリルアミン (C ₁₂)	ミリスチルアミン (C ₁₄)	ステアリルアミン (C ₁₈)	オレイルアミン (C ₁₉)				
ア ミ ン g	12.20	14.84	17.91	18.94	21.32	20.41	22.60	20.26	22.47
ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート g	11.80			11.06		9.59		9.74	
3,3'-ビス(4,4'-ジイソシアネート) g		15.16	12.09						
2,4/2,6 (65%/35%) -トリレンジイソシアネート g					8.68		7.40		7.53
鉱 油 g	176	170	170	170	170	170	170	170	170
増ちょう剤含有量 g	12	15	15	15	15	15	15	15	15
(性 状)									
ち ょ う 度 (25℃、混和)	265	374	356	>400	384	231	341	232	338
滴 (℃) 点	221	>260	>260	>260	160	>260	177	>260	195
シ ョ ー ル ロ ー ル (150℃、24h)	277	>440	>440	>440	>440	>440	>440	423	>440
150℃加熱後ちょう度 (25℃、不混和)	185	212	215	60	103	80	90	60	118
音 響 試 験 (120秒後)	51	59	205	>10,000	45	149	49	335	45

(注) 表中のジウレア化合物はすべて成分(a)である。

第 4 表

項 目	比較例	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
アミンの種類		アニリン			ベンジルアミン			パラトルイジン			パラクロロアニリン			メタキシリジン		
アミン g		12.80	12.40	15.50	13.84	13.43	13.45	13.84	13.43	13.45	15.15	14.74	17.83	14.75	14.34	17.45
クマニル-4,4'- ジイソシアート g		17.20			16.16			16.16			14.85			15.25		
3,3'-ビトリレン- 4,4'-ジイソシアート g			17.60			16.57			16.57			15.26			15.66	
2,4/2,5(65%/35%)- トリレンジイソシアート g				14.50			16.55			16.55			12.17			12.55
鉱油 g		170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
増ちょう剤含有量 %		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(性 状)																
ち ょ う 度 (25℃、混和)		>400	367	>400	387	371	385	361	351	365	384	374	385	347	337	365
滴 点 (℃)		>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260
シェールロール (150℃、24 h)		>440	>440	>440	>440	>440	>440	387	373	414	>440	>440	>440	>440	>440	>440
150℃加熱後ちよう度 (25℃、不混和)		140	73	122	197	127	158	185	152	174	272	99	215	137	49	177
音 響 試 験 (120秒後)		>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	>10,000	133	247	>10,000	240	585	725	239	563

(注) 表中のジウレア化合物はすべて成分例である。

試験項目の測定法は次の方法に従っておこなった。

ち ょ う 度 : J I S K - 2 2 2 0

滴 点 : J I S K - 2 2 2 0

シェールロール : A S T M D 1 8 3 1

150℃加熱後ちよう度 :

J I S K - 2 2 2 0 に従い、 $\frac{1}{4}$ 稠度測定器にグリースを詰め、150℃、72時間加熱後冷却し、25℃における不混合ちよう度を測定した。

音 響 試 験 :

特公昭53-2357号「グリースに混在する固形異物量の測定法」に記載の方法に従って測定した。

発明の効果

本発明の効果を示せば次の如くである。

- (1) 本発明のウレアグリースは高滴点であり、高温下における機械的安定性が著しく優れている。
- (2) 本発明のウレアグリースは高温下に長時間さらされてもグリースの構造が非常に安定してお

り、熱による硬化現象が少ない。

- (3) 本発明のウレアグリースは従来のウレアグリースにない優れた音響特性を有している。

代 理 人 三 宅 正 夫

他 1 名

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

//(C 10 M 169/02
115:08
107:10
107:02)
C 10 N 20:02
30:00
50:10

Z-8217-4H